



#2

Patent  
Attorney's Docket No. 003277-025

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of )  
Teuvo MAUNULA ) Group Art Unit: Unassigned  
Application No.: 09/897,453 ) Examiner: Unassigned  
Filed: July 3, 2001 )  
For: SYSTEM AND METHOD FOR )  
PURIFYING EXHAUST GASES )

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Finnish Patent Application No. 20001608

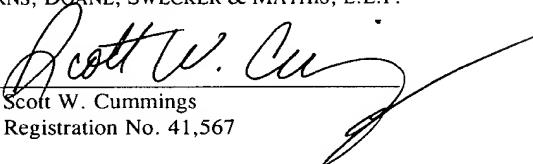
Filed: July 5, 2000

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: October 26, 2001

By:   
Scott W. Cummings  
Registration No. 41,567

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
NATIONAL BOARD OF PATENTS AND REGISTRATION

Helsinki 2.7.2001

E T U O I K E U S T O D I S T U S  
P R I O R I T Y D O C U M E N T



Hakija  
Applicant

Kemira Metalkat Oy  
Helsinki

Patentihakemus nro  
Patent application no

20001608

Tekemispäivä  
Filing date

05.07.2000

Kansainvälinen luokka  
International class

F01N

Keksinnön nimitys  
Title of invention

**"Järjestelmä ja menetelmä pakokaasujen puhdistamiseksi"**

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttiväitimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

*Pirjo Käila*  
Pirjo Käila  
Tutkimussihteeri

Maksu 300,- mk  
Fee 300,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328  
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

## Järjestelmä ja menetelmä pakokaasujen puhdistamiseksi - System och förfärande för renings av avgaser

Tämän keksinnön kohteena on järjestelmä ja menetelmä moottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi heterogenisissä olosuhteissa.

5 Laihaseosmoottoria ( $\lambda > 1$ , happea ylimäärin) on käytetty alun perin kaikissa ras-kaissa ajoneuvoissa (kuorma-autot, veturit, laivat) ja voimalaitoksissa, koska sillä voidaan tuottaa liikkumiseen tarvittava energia selvästi suuremmalla hyötysuhteella kuin esim. bensiinimoottorilla, joka on ollut pienissä, tehoa vaativissa moottoreissa 10 parasta ratkaisu. Fossiilisten polttoaineiden rajallisuus,  $\text{CO}_2$ -päästötavoitteet ja polttoaineiden kohoavat hinnat ovat myös ohjanneet moottorivalmistajien kehitystä. Viimeaikoina on tullut markkinoille uusia polttoaineen suoraan ruiskutukseen perustuvia diesel- ja bensiinimoottorityyppejä, jotka ovat kilpailukykyisiä tehokkuudeltaan ja ajo-ominaisuksiltaan tavanomaisiin stökiometrisissä tai rikkaisissa ( $\lambda \leq 1$ , 15 happea stökiometrisesti tai alimäärin) palamisolosuhteissa bensiiniä käyttäviin henkilöautoihin verrattuna. Perinteisesti dieselmoottoreiden partikkelpäästöt ovat olleet korkeammat kuin bensiiniautojen vastaavat päästöt, mutta nykyisten dieselautojen raakaemissiot on saatu moottoriteknisin keinoin jo hyvin alhaisiksi. Uusien dieselmoottorien (TDI, HDI) raakaemissiossa on selvästi alhaisemmat hiilivety- 20 (HC), hääk- (CO) ja  $\text{NO}_x$ -pitoisuudet kuin bensiiniautossa. Päästörajat tiukentuvat etukäteen annetun aikataulun mukaan, jossa partikkeli ja  $\text{NO}_x$ :n määrit tulee puolittaa siirryttääessä nykytasosta vuoteen 2005 mennessä: partikkeliraja 0,025 g/km ja  $\text{NO}_x$  0,25 g/km. Ajosyklit painottavat henkilöautoilla kaupunkiajaa ja kuorma- 25 autoilla maantieajaa johtuen niiden tyypillisestä käytöstä. Linja-autolle on käytetty myös enemmän kaupunkiajaa simuloivia ajosykluja.

Kaasumaiset päästöt (HC, CO) puhdistuvat helposti yli 70 %:n konversiolla hyvässä, yleensä Pt:aa tai Pd:a sisältävässä hapetuskatalyytissä, joskin pakokaasujen lämpötila laskee moottorin hyötysuhteeseen parantuessa. Tästä syystä katalyytit asennetaan usein mahdollisimman lähelle moottoria (CC = Closed Coupled) tavanomaisen koriin alle asennuksen sijasta (UF = Under Floor). Lämpötilaero eri asemissa voi olla yli 30-50 °C. Henkilöautoissa pakokaasun lämpötila välittömästi dieselmoottorin jälkeen on tavallisesti 150-250 °C kaupunki- ja 250-350 °C maantieajossa. Lämpötila- ja tilasyistä asennetaan joskus pieni nk. starttikatalyytti CC-asemaan ja suurempi pääkatalyytti UF-asemaan.

Nykyisissä henkilö- ja kuorma-autokohteissa tarvitaan vähennystä etenkin  $\text{NO}_x$ - ja partikkelpäästöihin, joita on vaikea poistaa tavanomaisilla katalyyteillä. Partikkeleista voidaan hapettaa kaasumaiset adsorboivat hiilivedyt, mutta kiinteät noki ja epäorganiset yhdisteet eivät juuri reagoi katalyytissä. 3-toimikatalyytissä  $\text{HC}$ ,  $\text{CO}$  ja  $\text{NO}_x$  reagoivat yhtä aikaa haitattomiksi yhdisteiksi, mutta sellaisen katalyytin käyttö vaatii stökiometrisiä olosuhteita ja paluuta perinteiseen bensiinimoottoriin. Koska dieselmoottorin toimintaperiaate ja polttoaine poikkeavat bensiinimoottorista, sitä ei voida käyttää jatkuvasti stökiometrisenä tai rikkaalla. Suoraruiskutusta ja yli-määrin happea käyttävien bensiinimoottoreiden yleistyessä bensiini- ja dieselmoottoreiden päästöjen koostumus lähestyy toisiaan. Itseasiassa laihaseosbensiinipakokaasuissa on huomattavasti suuremmat nokipäästöt kuin tavanomaisissa bensiinimoottoreissa. Kuten päästöille myös polttoaineen ja moottorin laadulle tulee tiukentuvia rajoituksia Euroopassa, Yhdysvalloissa ja Japanissa. Tämä tarkoittaa esimerkiksi sitä, että Euroopassa bensiinin ja dieselin rikkipitoisuusraja on sama 50 ppm vuoden 2005 jälkeen. Muut maat seuraavat säännöksissä hitaammalla aikataululla perässä.

Typen oksidien pelkistymistä katalyytissä on edistetty käyttämällä polttoaine- tai pelkistininjektiota pakoputkistoon tai sylinteriin, mutta selektiivisyys (20-30 %  $\text{NO}_x$ -konversio) ja katalyyttien kestävyys ovat liian huonoja.

Noen suodattamiseen ja polttamiseen dieselpakokaasuissa on kehitetty erilaisia suodattimia ja vaihtoehtoja niiden regenerointiin: liekkipolttimet, sähkölämmitys ja katalyyttiä sisältävät lisääineet polttoaineen joukossa tai partikkelioloukussa. Partikkeli-erottimet on regeneroitava kertyneistä partikkeleista säännöllisin aikavälein. Noki-partikkelien palaminen termisesti vaatii kuitenkin ilmassa yli 600 °C:n lämpötilan. Mahdollisten epäorganisten yhdisteiden toivotaan menevän katalyyttijärjestelmän läpi muuttumattomina. Sulfaatit ovat peräisin poltto- ja voiteluaineen rikistä, joka hapettuu  $\text{SO}_2$ :ksi ja  $\text{SO}_3$ :ksi muodostuen sulfaattia katalyyttiin ja partikkeleihin. Sulfaattien muodostusta voidaan alentaa käyttämällä vähärikkistä polttoainetta tai katalyyttiä, joka hapettaa mahdollisimman vähän  $\text{SO}_2$ :a  $\text{SO}_3$ :ksi. Sulfaatit noen pinnalla lisäävät partikkelien massaa myös, koska ne keräävät vettä ja siihen absorboituvia yhdisteitä edelleen pintaansa.

On myös esitetty regeneroituva partikkelisuodatinmenetelmä, mutta siinä on käytetvä kahta rinnakkaista linjastoa ja hyvin monimutkaista ohjausjärjestelmää (EP 0703 352 A3).

Noen hapetukseen suodattimessa on esitetty menetelmä (CRT = Continuous Regenerated Trap), jossa edessä olevassa Pt-hapetuskatalyytissä muodostuva  $\text{NO}_2$  hapetetaa nokea sitä seuraavassa suodattimessa alhaisissa lämpötiloissa (US 4 902 487).

Partikkelerottimia käytetään laajasti ja niiden rakennetta ja materiaalia kehitetään kestäväksi ja edulliseksi. Erosionkyky saattaa olla helposti yli 80-90 %, mutta typen oksidien suhteen ei saada aikaan juuri minkäänlaista vähennystä. Haittana on myös suuret määritättyt pistävän hajuista  $\text{NO}_2$ :ta, joka on lähellä päästölähettä terveydelle haitallisempi kuin  $\text{NO}$ . On esitetty käytettäväksi urea-SCR-katalyyttiä (SCR = Selective Catalytic Reduction) Pt-hapetus-katalyytin ja partikkelerottimen jälkeen (Automotive Engineering 25(2000) nr 5 s. 73-77), mutta siinä tapauksessa tarvitaan erillinen, kallis, oman säättöjärjestelmän ja ureasäiliön vaativia laitteisto, jota ei voida käyttää alle 250 °C:ssa.

Eräässä ratkaisussa on käytetty kahden kennokatalyytin järjestelmää, jossa ensimmäisen katalyytin aukkotihleys on katalyytin aukkojen tukkeentumisen estämiseksi

pienempi kuin jälkimmäisen katalyytin (EP 0 875 667 A2). Tällaisissa ratkaisuissa pyritään pidentämään noen viipymääkaa olosuhteissa, jossa se voi palaa, mutta arviolta partikkeleista voidaan poistaa alle 50 % ja poistoaste riippuu hyvin paljon virtausmääristä ja lämpötilasta pelkästään kenoja sisältävässä systeemissä.

Typen oksidien poistamiseen suoraruiskutusbensiinialttoaineisiin (GDI = gasoline

direct injection) on esitetty  $\text{NO}_x$ -trap-katalyyttejä, joiden toiminta perustuu siihen, että olosuhteita vaihdellaan suunnitellulla tavalla laihan ja rikkaan välillä. Tällöin  $\text{NO}_x$ :t voivat adsorboitua erityisesti tähän tarkoitukseen suunniteltuihin yhdisteisiin pitempään kestävän laihan vaiheen ja pelkistyä typeksi lyhyen rikkaan tai stökiometrisen piikin aikana. Tyypillisesti laihavaiheen pituus on yli 30 kertaa pidempi kuin rikkaan vaiheen pituus. Tällä tavalla on mahdollista saada säästöä polttoaineen kulutuksessa seoksen ollessa kuitenkin keskimäärin selvästi laiha ja samaan aikaan typen oksidien päästöistä poistetaan yli 70 % (EP 0 560 991). Tyypillisä  $\text{NO}_x$ -adsorptioyhdisteitä Pt-katalyytissä ovat esimerkiksi Ba, Sr, K, Na, Li, Cs, La ja Y. Bensiinimoottorilla rikastuksien toteuttaminen onnistuu helposti, haittana on katalyyttien rikinkestävyys ja rikastuksista johtuva polttoaineen kulutuksen nousu. Dieselmoottori käy parhaiten selvästi laihalla polttoaine-ilma-seoksella, mutta on osoitettu moottorikokeissa, että rikastukset ja  $\text{NO}_x$ -trap-katalyytit toimivat myös diesel-pakokaasujen puhdistuksessa (Krämer et al. 1999, seminaarissa "Abgasnachbehandlung von Fahrzeugdieselmotoren", 15.-16.6.1999, Haus der Technik, Aachen).

Tämän keksinnön tarkoituksesta on saada aikaan partikkelien ja  $\text{NO}_x$ :n poiston suhteen tehokas ja nykyisiin moottorijärjestelmiin integroitu järjestelmä, jolla etenkin typen oksidien ja partikkelien suhteen saavutetaan korkeat konversiot.

Keksintö perustuu siihen, että yhdistetään hapetuskatalyytti, partikkelerotin ja  $\text{NO}_x$ -adsorbentikatalyytti tavalla, jossa olosuhteet ovat otolliset partikkelien ja typen oksidien keräämiseen tai adsorboimiseen ja vaiheittain noki poltetaan ja adsorboitunut typen oksidi pelkistetään sopivissa olosuhteissa, jotka tulevat normaalilin ajon seurauksena tai järjestetään tarkoitukSELLA. Hiilivedyt ja hääkä hapettuvat tehokkaasti hapetuskatalyytissä.  $\text{NO}_2$ -päästöt pysyvät erittäin alhaisena.

10 Keksinnön käyttöalueita ovat diesel-, laihabensiini- ja savukaasusovellutukset liikkuvissa tai stationaarisissa kohteissa. Moottorit voivat olla vapaasti hengittäviä tai turboahdettuja ja polttoainesyöttö suoraruiskutteinen sekä diesel- että bensiiniautoissa. Keksinnön mukaisia järjestelmiä voidaan käyttää myös muissa moottoreissa tai polttoaineille, joissa olosuhteet voidaan säädellä jäljempänä kuvatuilla tavoilla.

15 Konsepti rakentuu kolmesta toiminnallisesta yksiköstä, jossa ovat mukana yksi tai useampi hapetuskatalyytti, yksi tai useampi partikkelerotin sekä yksi tai useampi  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti.

20 Keksinnön mukaisesti on näin ollen aikaansaatu järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, joka järjestelmä sisältää kolme toiminnallista yksikköä, jotka ovat hapetuskatalyytti, partikkelerotin ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti, jolla järjestelmällä vähennetään pakokaasun sisältämiä hiilivetyjä, hiilimonoksidia, typen oksideja ja partikkeleita.

25 Toiminnalliset yksiköt voivat pakokaasun virtaussuunnassa olla järjestyksessä hapetuskatalyytti, partikkelerotin ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti tai järjestyksessä  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti, partikkelerotin ja hapetuskatalyytti tai järjestyksessä  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti, hapetuskatalyytti ja partikkelerotin.

30 Erään keksinnön mukaisen suoritusmuodon mukaan moottorin jokaisen sylinterin pakokaasun poistokanava on yhdistetty yhdyskanavaan, johon mainitut toiminnalliset yksiköt on asennettu.

30 Erään toisen suoritusmuodon mukaan moottorin jokaisen sylinterin pakokaasun poistokanavaan on asennettu  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti, jotka poistokanavat on yhdistetty yhdyskanavaan, johon hapetuskatalyytti ja partikkelerotin on asennettu.

Keksinnön mukainen järjestelmä voi myös sisältää kaksi tai useampia rinnakkain asennettuja osajärjestelmiä, jotka kukaan sisältäväät mainitut kolme toiminnallista yksikköä.

Keksinnön mukaisesti on myös aikaansaatu järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, joka järjestelmä sisältää  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttejä, joita on asennettu yksi jokaiseen sylinterin pakokaasun poistokanavaan tai joita on asennettu yksi jokaiseen kahden sylinterin pakokaasun poistokanavaan. Tämä järjestelmä soveltuu erityisesti laihabensiinikohteisiin (GDI). Tämä järjestelmä voi myös sisältää partikkelerottimen ja/tai toisen katalyytin, kuten hapetuskatalyytin tai 3-toimikatalyytin.

Keksinnön mukaisesti pakokaasun puhdistaminen suoritetaan heteroegenisissä olosuhteissa, jolloin  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin sulfaattien regenerointi, nitraattien pelkistys ja partikkeleiden polttaminen suoritetaan käyttämällä jaksoittain laihaa seosta ja rikasta seosta. Tällöin laiha-rikasvaiheiden keston suhde on edullisesti yli 3 ja erityisen edullisesti yli 10. Rikastus- ja laihavaiheet voivat olla eri tilanteissa ja tarkoituksen mukaan kestoltaan ja seosuhteeltaan erilaisia.

Heteroegenisillä olosuhteilla saavutetaan useita samanaikaisia etuja rikastusvaiheessa, eli nitraattien pelkistys, S-regenerointi ja rikastuksesta aiheutuva lämpötilan nousu auttaa partikkeleiden polttoa ja S-regenerointia.

20 Edullinen  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti sisältää katalyyttisenä metallina platinaa ja/tai rodiumia ja ainakin yhden seuraavista alkuaineista Ba, Sr, La, Y, Ce, Zr sekä mahdollisesti ainakin yhden seuraavista alkuaineista: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca. Mainitut alkuaineet voivat olla oksidi-, sulfaatti-, nitraatti-, aluminaatti- tai metallimuodossa. Edullisesti ne ovat oksidimuodossa.

25 Mainittu hapetuskatalyytti sisältää katalyyttisenä metallina edullisesti platinaa ja/tai palladiumia.

Edullisia tukiaineita hapetuskatalyytissä ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytissä ovat sellaiset, jotka sisältävät pääosin ainakin yhtä seuraavista oksideista: alumiinioksidi, zeoliitti, alumiinilisikaatti, piidioksidi ja titaanidioksidi.

30 Keksinnön mukaisesti on myös aikaansaatu menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, jossa menetelmässä puhdistettavat pakokaasut johdetaan jonkin edellä kuvatun eksinnön mukaisen järjestelmän läpi.

Keksinnön mukaisesti on lisäksi aikaansaatu menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- ja bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, jossa menetelmässä puhdistettavat pakokaasut johdetaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin läpi, jossa sulfaattien regenerointi saadaan aikaan käytämällä laiha-rikasseosta, jossa laiha-rikasvaiheiden keston suhde on yli 3, edullisesti yli 10.

Keksinnön mukaisesti voidaan nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regenerointiin käyttää kestoltaan erilaisia rikastuksia, jolloin edullisesti käytetään sulfaattien ja partikkeleiden regenerointiin pidempää aikaa kuin nitraattien regenerointiin.

Keksinnön mukaisesti on vieläpä aikaansaatu menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- ja bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, jossa menetelmässä puhdistettavat pakokaasut johdetaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin läpi, jossa nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regenerointi saadaan aikaan säättämällä ajoittain moottorin seossuhde laihasta lähemmäksi stökiometristä suhdetta, jolloin  $\lambda$ -arvo edullisesti on pienempi kuin 1,2 ja edullisemmin pienempi kuin 1,15. Tähän menetelmään liittyen moottoriin tai pakoputkistoon voidaan ennen  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiä injektoida polttoainetta, jolloin seossuhde saadaan olennaisesti stökiometriseksi tai rikkaaksi  $\lambda$ -arvon ollessa pienempi kuin 1,1, edullisesti 1 tai pienempi kuin 1 ja edullisemmin välillä 0,97-1,00.

Keksintöä kuvataan seuraavassa lähemmin viittaamalla oheisiin kuviin, joista

kuva 1 esittää erästä keksinnön mukaista järjestelmää,  
 kuva 2 esittää erästä toista keksinnön mukaista järjestelmää,  
 kuva 3 esittää erästä kolmatta keksinnön mukaista järjestelmää,  
 kuva 4 esittää erästä neljättä keksinnön mukaista järjestelmää, ja  
 kuvat 5-9 esittävät graafisesti laboratoriokokeista saatuja tuloksia.

Keksinnön mukaisesti toiminnalliset yksiköt voidaan järjestää kohteen olosuhteiden ja konversiovaatimusten mukaan eri järjestykseen. Kuvissa 1-4 on esimerkinomaisesti esitetty joitakin edullisia keksinnön mukaisia järjestelmiä.

Kuvissa 1-4 A merkitsee ilmaa (air) ja F merkitsee polttoainetta (fuel).

Kuvassa 1 on esitetty järjestelmä, jossa yksiköt on järjestetty järjestykseen, jossa moottorista 1 tuleva raaka pakokaasu 2 menee ensin hapetuskatalyyttiin 3, seuraav-

vaksi partikkeliloukuun 4 ja viimeiseksi  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttistä 5 tulee ulos puhdistettu pakokaasu 6. Tämä järjestelmä on erityisen edullinen noen regeneroinnin kannalta.

5 Kuvassa 2 on esitetty eräs toinen järjestelmä, jossa yksiköt on järjestetty järjestykseen, jossa moottorista 1 tuleva raaka pakokaasu 2 menee ensin  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytiin 5, seuraavaksi partikkeliloukuun 4 ja viimeiseksi hapetuskatalyyttistä 3 tulee ulos puhdistettu pakokaasu 6.

10 Kuvassa 3 on esitetty järjestelmä, jossa jokaiselle sylinterille on järjestetty oma  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti. Koska dieselmoottorilla on vaikea järjestää koko pakokaasuun rikkaita olosuhteita, voidaan uusimilla moottoriohjausjärjestelmillä käyttää sylinterikohtaista A/F-säättöä ja tehdä rikastukset vaihteittain eri sylinterereissä keskenään eri aikaan. 4-sylinterisessä 7, 8, 9, 10 moottorissa on pakoputkistoon asennettu jokaiselta sylinteriltä tulevaan putkistoon oma  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti 5". Nykyaiset säätöjärjestelmät ja moottorit (common trail, turboahdettu) antavat mahdollisuuden säättää  $\lambda$  erikseen jokaisessa sylinterissä. Suurimman osan aikaa kaikissa sylinterereissä pakokaasu on laihana keräten typen oksideja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiin. Aika-ajoin noin 0,5-10 min välein tehdään sylinterikohtainen rikastus ( $\lambda \leq 1$ ), jolla pelkistetään  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytissä olevat nitraatit typeksi. Rikastusta ei tehdä yhtä aikaa kaikissa sylinterereissä. Koska rikastavan sylinterin 7, 11 rinnalla käyvät sylinterit 8-10 ovat laihalla, on seoksen koostumus yhdyskanavassa 12 kuitenkin sekoittamisen jälkeen laihalla, jossa seoksessa hapetuskatalyytti 3 voi toimia ja partikkelilouku 4 kerää kiintoaine-partikkelit. Noen määrä dieselmoottorin pakokaasussa voidaan hallita huomattavasti paremmin sylinterikohtaisesti verrattuna tapaukseen, jossa koko seos olisi rikastettu. Partikkelilouku 4 regeneroidaan noesta  $\text{NO}_2$ -lla antamalla seoksen olla riittävän kauan kaikilla tai joillakin sylintereillä laihana.

25 Kuvassa 4 on esitetty järjestelmä, jossa toiminnalliset yksiköt on järjestetty myös kahteen osaan eri sylintereille 7 ja 8 sekä 9 ja 10, joissa molemmissa linjoissa on täydellinen keksinnön mukainen järjestelmä sisältäen hapetuskatalyytin 3', partikkelilouku 4' ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin 5'. Tällöin voidaan käyttää noin puolet pienempiä tilavuuksia katalyyteille ja loukuille, jolloin ne voidaan sijoittaa mahdollisimman lähelle moottoria. Rikastusten aikaansaaminen on huomattavasti helpompaa kahdessa sylinterissä kuin koko moottorissa ja tällä tavalla saadaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti regeneroitua nitraateista, sulfaateista tai partikkeleista. Yhden tai kahden sylinterin systeemissä voidaan rikastaa dieselmoottori sillä tavalla, että lämpötila nousee riittävän korkeaksi myös sulfaattien hajottamiseksi rikkivedyksi rikkaassa vaiheessa ja noki palaa rikastuksen loputtua happimääärän nostessa äkillisesti. Vas-

taavaa systeemiä voidaan käyttää myös laihabensiinikohteissa (GDI), jolloin partikkeliloukku voidaan jättää myös pois ja hapetuskatalyytin tilalla on 3-toimikatalyytti.

Keksinnön mukaisella järjestelmällä voidaan typen oksideja poistaa laihossa olosuhteissa ja estää nykyisissä hapetuskatalyyteissä muodostuvan haitallisen NO<sub>2</sub>:n

5 pääsy ulkoilmaan. Tavoitteena on pelkistää typen oksidit typeksi  $\lambda$ :n laskiessa pelkistyspiikin aikana tasolle  $\leq 1$ . Vaikka nitraattien pelkistys ei toimisi joissain olosuhteissa, hajoavat nitraatit muodostavat ja katalyytti desorboi pääasiassa NO:ta NO<sub>2</sub>:n sijasta, mikä on jo huomattava etu järjestelmässä. Jos seossuhde menee stökiometriseksi tai lähes stökiometriseksi NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytissä, nitraattien hajoamislämpötila laskee selvästi verrattuna normaaleihin dieselolosuhteisiin, jolloin 10 tämän kaltainen desorptio on mahdollinen. Riippuen NO<sub>x</sub>-adsorptiomateriaaleista, lämpötila on tällöin välillä 150-400 °C.

Koska noen polttamiseen tarvitaan korkea NO<sub>2</sub>/C-suhde ja reaktion selektiivisyys on huono, suurin osa NO<sub>2</sub>:sta tulee kuvan 1 järjestelmässä partikkeliloukun läpi ja ad-

15 sorboituu NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyyttiin. Rikastuspiikkejä voidaan toisinaan hyödyntää lämpötilan nostamiseen, millä lisälämmöllä saavutetaan partikkeli palamislämpötila. Noen palamisen kannalta rikas seos ei ole edullinen, mutta heti sen jälkeen 20 suodattimen pintalämpötila on edelleen korkea ja happipitoisuuden kasvaessa kaasussa nopeasti partikkelim reagoivat jopa hapen kanssa ( $> 500$  °C) muodostaen ka-

sumaisia yhdisteitä.

Sijoittamalla partikkeliloukku lähimmäs moottoria voidaan hyödyntää korkeampi lämpötila ja saada NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti toimimaan mahdolliimman suurilla ajo-

nopeuksilla (kuva 2). Partikkelerottimen ja hapetuskatalyytin järjestys voi olla myös toisinpäin. Tällä järjestelmällä voidaan myös tehdä sellaisia rikastuspiikkejä, 25 jossa rikastetaan juuri sen verran, että suuri määrä nitraatteja hajoaa, muodostaa hapetuskatalyytissä NO<sub>2</sub>:ta ja polttaa tehokkaasti partikkeleita suurella NO<sub>2</sub>/C-suhdeella. Mikäli partikkelerotin on NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytin jälkeen, NO<sub>2</sub>:ta saadaan menemään partikkeliloukulle antamalla seoksen olla laihana riittävän pitkän aikaa esim. maantieajossa.

30 Partikkelerottimeen tai järjestelmään kertynyt noki, C(s), regeneroidaan termisellä tai katalyyttisellä reaktiolla, joissa normaalissa pakokaasussa NO<sub>2</sub> toimii pääasiassa hapettajana:



jossa happi ja  $\text{NO}_2$  ovat kaasufaasissa tai pintoihin adsorboituneena.

Keksinnön mukaisessa järjestelmässä partikkelerotin voi olla mikä tahansa suodatin tai partikkeleita erottava järjestelmä, joka on valmistettu keraamista, SiC:sta tai metallista. Rakenteeltaan erotin voi olla kennomainen, sauvatyppinen, vahto, huokoinen levy, lankamainen (wire mesh), äänenvaimentajarakenne tai syklonityyppinen.

5 Partikkelerotin on paikka, johon partikkelit jäävät riittävän pitkäksi aikaa voidakseen hapettua hiilioksideiksi ja vedeksi. Erotuskykyä on voitu tehostaa elektrostaattisesti ja palamista lisälämmönlähteellä (polttimet, sähkölämmitys). Järjestelmässä voidaan käyttää myös noen palamista katalysoivia polttoaineen tai pakokaasun lisääaineita noen syttymislämpötilan alentamiseen. Partikkeliloukku voidaan pinnoittaa myös kompaktin rakenteen aikaansaamiseksi hapetus- ja/tai  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytillä. Partikkelerotin voidaan pinnoittaa tulopuolelta hapetuskatalyytillä ja lähtöpuolelta  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytillä. Vaikeutena tässä tilanteessa voi olla liian alhainen geometrinen kokonaispinta-ala katalyyttimateriaaleille.

10 15 Koska  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti on kohtuullisen hyvä hapetuskatalyytti laihaolosuhteissa, voidaan eksinnön mukaista järjestelmää käyttää sopivassa kohteessa kahdella toiminnallisella yksiköllä, jotka ovat  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti ja partikkelerotin. Tällöin  $\text{NO}_2$ :ta muodostetaan antamalla seoksen olla aika-ajoin pidempään laihalla. Noen regenerointia tarvitaan kuitenkin suhteellisen harvoin. Kahden yksikön järjestelmässä noen regenerointi on voitu järjestää myös muilla tässä selityksessä kuvatuilla tavoilla.

20

Sylinterikohtaisella  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytillä laihamoottoreiden käyttömahdollisuudet kasvavat, vaikka järjestelmä sisältääkin useampia erillisiä toiminnallisia yksiköitä ja on siten normaalialla kalliimpi. Kokemuksen perusteella dieselmoottoreiden rikastuksen tiedetään olevan vaikeaa ja ongelmana ovat palamishäiriöt ja runsas partikkeli muodostus. Rikastamalla kerrallaan vain yhtä sylinteriä tarvitaan selvästi vähemmän rikastusta ja sekoittuessaan yhteen muista sylinteristä tulevan pakokaasun kanssa ylimäärä hiilivetyä,  $\text{CO}$ :ta, vetyä ja partikkeleita palaa termisesti, hapetuskatalyytissä ja partikkelerottimessa.  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin eteen sijoitettu partikkelerotin poistaa muodostuvat partikkelit ja vain kaasumaiset pelkistimet kuten  $\text{CO}$ , vety ja hiilivedyt pääsevät  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytille pelkistyspiikin aikana. Partikkelerotin taas regeneroituu  $\text{NO}_2$ :lla seoksen siirtyessä jälleen laihalle.

Sylinterikohtaisella  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytillä voidaan poistaa kertyneet sulfaatit huomattavasti helpommin kuin kokonaisjärjestelmällä, koska yhdessä sylinterissä rikastus ei häiritse moottorin toimintaa ja ajettavuutta verrattuna tilanteeseen, jossa

rikastus tehtäisiin koko pakokaasuun. Stabiilien sulfaattien (kuten  $\text{BaSO}_4$ ) hajottaminen saattaa vaatia yli  $600^\circ\text{C}$  lämpötilan riittävän pitkissä pelkistävissä olosuhteissa. Kun rikastus tehdään yhdessä sylinterilinjassa yksinään eri aikaan muiden kanssa, desorboituva  $\text{H}_2\text{S}$  reagoi ylimäärin happea sisältävässä pakokaasussa termiseksi tai katalyytin pinnalla takaisin  $\text{SO}_2$ :ksi, joka on rikkivetyä hajuttomampi. Rikastavan sylinterin pakokaasun 11 (kuva 3) lämpötilan ollessa riittävän korkea sulfaattien hajotukseen lämpötila yhdistetyssä pakokaasussa 12 on riittävän korkea, jotta rikkivety reagoi hapetuskatalyytissä  $\text{SO}_2$ :ksi. Rikastuspiikkien pituus on normaalista hyvin lyhyt, 0,1-5 s, ja laihavaiheen pituus esim. 15-180 s. Esitetystä menehtimässä voidaan tietenkin muuttaa tarpeen mukaan aikasuhdetta laiha/rikas.

Dieselpakokaasujen lämpötila laskee uusien moottorityyppien hyötysuhteen jatkuvasti kasvaessa. Sylinterikohtaiset katalyytit voidaan sijoittaa lähemmäs moottoria ja katalyytin halkaisija pysyy kohtuullisempana kuin tilanteessa, jossa kaikkien sylinterien pakokaasu virtaisi yhden katalyytin kautta. Jos 4-sylinterisessä autossa tarvitaan kaikkiaan 2,0 litran  $\text{NO}_x$ -adorptiokatalyytti, voidaan vaihtoehtoisesti sijoittaa kullekin sylinterille noin 0,5 litran katalyytti. Koska kuhunkin katalyyttiin tulee vain yhden sylinterin pakokaasu, voidaan katalyytin halkaisija laskea selvästi pienemmäksi kuin esim. samakokoisen starttikatalyytin, jonka kautta kaikki pakokaasu virtaa. Keksinnön mukaisessa tilanteessa katalyytin halkaisija lähestyy pakoputkien halkaisijaa, jolloin katalyytti mahtuu pieneen tilaan.

Käytettäessä kahta erillistä linjastoa esimerkiksi 4- tai 6-sylinterisessä moottorissa, voidaan niitä käyttää erikseen täydellisinä järjestelminä. Tällöin rikastuksen tekeminen nitraattien hajottamiseksi, partikkelien polttamiseksi ja sulfaattien hajottamiseksi onnistuu huomattavasti helpommin kuin kokonaisjärjestelmässä. Nitraattien pelkistäminen tapahtuu jo hyvin alhaisissa lämpötiloissa (jopa  $<200^\circ\text{C}$ ). Pääasia on saada aikaan pelkistävät olosuhteet. Mikäli  $\text{NO}_x$ -pitoisuudet raakapäästössä ovat alhaisia, jää  $\text{NO}_2/\text{C}$ -suhde alhaiseksi, jolloin tarvitaan myös keksinnön mukaisessa järjestelmässä tehtävissä rikastuksissa syntyvää lisälämpöä suodattimeen kertyneiden partikkelien polttamiseen. Sulfaattien poistaminen on normaaleissa  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyteissä lämpötilavaatimuksen suhteen kriittisin ja sitä varten lämpötila on nostettava vähintään yli  $300^\circ\text{C}$ :n, normaalista yli  $600^\circ\text{C}$ :n. Jako kahteen linjastoon voi olla kriittinen tekijä, jota ilman dieselmootorissa keksinnön mukaista järjestelmää ei voida ajettavuuden ja käynnin tasaisuusvaatimuksen takia käyttää.

On mahdollista asentaa keksinnön mukaiset järjestelmät erikokoisina niin, että yhden sylinterin pakokaasut menevät yhteen järjestelmään ja muiden sylintereiden toiseen isompaan järjestelmään. Tällöin toinen järjestelmä voi olla hyvin pieni. Kek-

sinnön mukaiset toiminnalliset yksiköt voidaan kytkeä yhteen, rinnakkain myös usealla esitettyjen vaihtoehtojen kombinaatiolla.

Kehitetyissä, laihalla käyvissä suoraruiskutusbensiinimoottoreissa on ollut vaikeutena partikkelpäästöjen lisääntyminen. Partikkeleita voi syntyä palotilassa sekä laihalla

5 etä rikastuksissa normaalista bensiinimoottoripäästöä enemmän. Keksinnön mukaista järjestelmää ja menetelmää voidaan käyttää myös niissä kohteissa ja korkeampien lämpötilojen takia partikkeli ja sulfaattien poistaminen järjestelmästä tapahtuu nopeasti, usein normaalissa ajossa. Yksinkertainen partikkelerotin estäisi hetkellisesti syntyvien partikkeli pääsyn ulkoilmaan.

10 Koska dieselmoottorilla on vaikeampi tehdä rikastuksia ( $\lambda < 1$ ) kuin bensiinimoottorilla, voidaan dieselmoottorin seossuhde säätää lähelle stökiometrisiä olosuhteita, joissa moottoria voidaan käyttää normaalista lyhyen aikaa.  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti kertyneet nitraatit saadaan regeneroitua injektoimalla samaan aikaan lisäpoltoainetta pakokaasuun (pakoputkistoon tai jälki-injektio sylintereihin). Tällä tavoin

15  $\text{NO}_x$ :ien päästöt moottorissa pysyvät matalampina kuin moottoririkastuksissa ( $\lambda \leq 1$ ). Palamisessa syntyvien  $\text{NO}_x$ :ien raakaemissiot nousevat laihaan verrattuna siirryttäässä stökiometriiseen ja rikkaaseen seokseen. Raakaemissioiden noustessa rikastuksissa  $\text{NO}_x$ -konversiovaatimus myös kasvaa. Käytämällä dieselmottoria hetkellisesti lähellä stökiometristä, mutta pysymällä selvästi laihalla, voidaan typen

20 oksidien ja partikkeli raakaemissiot pitää kohtuullisina. Sillä hetkellä rikastus pelkistäviin olosuhteisiin tehdään poltoaineinjektiolla. Pelkistystehon kannalta voi olla tarpeen tehdä kestoltaan pidempi rikastuspiikki tätä menetelmää käytettäässä, koska  $\lambda$  on nyt lähempänä 1:ta kuin aiemmin kuvattussa menetelmässä. Pelkistysteho riippuu rikastusvaiheen kestosta, etäisyydestä stökiometriiseen seokseen ja pelkistimien koostumuksesta.

Lisäinjektiopolttoaineella voidaan ajastaa myös hieman eri aikaan kuin moottoririkastus hieman laihalle. Lisäinjektiot voi olla rikastuksen tehostamiseksi hieman ennen tai jälkeen moottoririkastuksen. Saattaa olla edullista tehdä lisäinjektiot ennen moottoririkastusta esimerkiksi siitä syystä, että vielä selvästi laihassa seoksessa

30 poltoaine krakkautuu reaktiivisiksi yhdisteiksi alemmassa lämpötilassa kuin syötetään läheillä stökiometristä olevaan seokseen. Tämä voidaan optimoida mm. lämpötilan ja pelkistystehon suhteen. Lisäinjektiot voidaan tehdä myös syöttämällä poltoainetta järjestelmään juuri ennen  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiä. S-regenerointi onnistuu myös käytämällä tätä menetelmää tai tehdään kestoltaan pidempi ja rikkaampi rikastus. Termodynäamisten laskelmien mukaan ilman lisäinjektiota läheillä stökiometristä seosta laihalla nitraattien hajoamislämpötila on selvästi alentunut, jolloin

normaaleissa ajo-olosuhteissa  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttistä desorboituu  $\text{NO}$ :ta, joka on ympäristön kannalta parempi päästö kuin normaaleista Pt-hapetuskatalyyteistä syntvä  $\text{NO}_2$ . Rikastusta jatkuvasti tai hetkellisesti ei dieselmoottorilla voida tehdä

5 polttoaineinjektiolla järkevästi, koska happea on normaalissa käyntilanteessa 5-16 % pakokaasussa. Silloin tarvittava polttoainemäärä olisi niin suuri, että se kuluttaisi kaiken tämän hapen ennen kuin typen oksidit alkaisivat kunnolla pelkistyä. Näin suuri hiilivetymäärä ei enää kunnolla pala katalyyteissä ja injektio aiheuttaa liian suuren polttoaineen kulutuksen kasvun sekä päästöriskin.

Järjestelmää kehitettäessä syntyi myös  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytteille S-regenerointi-

10 menetelmä, jossa tavanomaisen pitkän pelkistykäsittelyn sijaan S-regenerointi tehtiin heterogeenisissä laiha-rikas-olosuhteissa, jotka vastasivat normaalialia järjestelmän ajonaikaista laiha-rikas-ajastusta ja olosuhteita lukuunottamatta lämpötilaa, jonka tuli nostaa ko. katalyytin sulfaattien hajottamisen vaatimalle tasolle. Ominaista on rikasvaiheen lyhyys verrattuna laihavaiheeseen. S-regenerointi tulisi tehdä tilanteissa, joissa lämpötila on muutenkin ajotilanteesta johtuen korkea, esim. moottoritila-ajossa. Lisälämpöä saadaan aikaan siirtämällä laihavaiheen seosta lähemmäs stökiometristä.

Keksintöä kuvataan vielä seuraavassa esimerkkien avulla, jotka liittyvät suoritettuihin laboratoriokokeisiin.

20 Keksinnön mukaisissa järjestelmissä ja vertailujärjestelmissä käytettiin seuraavassa lähemmin kuvattua hapetuskatalyyttiä,  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiä ja partikkelerotinta eli partikkeliloukkua.

Hapetuskatalyyttinä käytettiin dieselolosuhteisiin kehitettyä hapetuskatalyyttiä, jossa tukiaineen ominaispinta-ala oli yli  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  tuoreena ja tukiaineen määrä

25  $50 \mu\text{m}$ :n ohuen metallifolion pinnalla oli noin  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Aukkotiheys oli 400 reikää/in<sup>2</sup>. Tukiaine sisälsi noin 1,4 % Pt:aa, jolloin katalyytti antoi yhtä aikaa korkean aktiivisuuden CO/HC:n hapetukseen ja noen hapettamiseen tarvittavan  $\text{NO}_2$ :n muodostukseen  $\text{NO}$ :sta dieselolosuhteissa. Pieni määrä typen oksideja pelkistyi myös dieselolosuhteissa lämpötilaväillä 150-280 °C tässä Pt-katalyytissä.

30 Alumiinioksidipohjaisen  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin tukiaine sisälsi 10 % Ba, 9 % La, 17 % Ce, 3 % Zr 1,8 % K, 1,2 % Mg ja 2,4 % Pt. Aukkotiheys oli 500 reikää/in<sup>2</sup> ja metallifolion paksuus 50  $\mu\text{m}$ .

Kokeissa käytetty keraaminen kennomainen partikkeliloukku sisälsi noin 110 reikää/in<sup>2</sup>. Kennossa rei'sissä oli aina toinen pää suljettu, jolloin kaasu joutui menemään

huokoisen pakokaasun läpäisevän seinämän läpi. Reikien koko oli kuitenkin niin pieni, että partikkelimet jäävät yli 80 %:n erotusasteella suodattimen tulopuolelle. Partikkeliiden määrän kasvaessa painehäviö kasvaa, jolloin suodattimeen kertynyt noki tulee poistaa polttamalla.

5 Järjestelmien toimintaa simuloitiin laboratorio-olosuhteissa, jotka simuloivat keskimäärin laihalla käyvien dieselpolttoainetta käyttävien moottorien pakokaasuja, joissa tehdään harkitusti lyhyitä rikastuksia adsorboituneen  $\text{NO}_x$ :n pelkistämiseksi. Vaikka partikkeleita ei syötetty sisäänmenoon eikä erotuskykyä mitattu, simulaation tarkoitus oli tutkia, miten normaaleissa henkilöautoissa käytetty partikkelerotin vai-  
10 kuttaa virtauksiin ja rikastuspiikkien läpimenemiseen. Simulaatio on vertailukelpoinen moottorilla tehtäviin myös siitä syystä, että partikkeliiden reaktio  $\text{NO}_2$ :n kanssa ei juuri kuluta  $\text{NO}_2$ :ta eikä vaikuta  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiin tulevaan pitoisuuteen.

Koska kestävyyys todellisissa olosuhteissa on ongelma, näytteiden aktiivisuus mitattiin sen jälkeen, kun ne oli ensin hydrotermisesti ikäytetty (10 % vettä ilmassa, vaih-  
15 tuma noin  $4000 \text{ h}^{-1}$  näytteessä)  $700^\circ\text{C}$ :ssa 20 tunnin ajan. Tällä saatettiin tulos, joka vastaa toimintaa vaativissa todellisissa pakokaasuissa. Laboratorioputkireaktorin sisäänmenon koostumusta säädeltiin tietokoneohjatuilla massavirtaussäätimillä ja koostumus analysoitiin jatkuvatoimisilla  $\text{NO}_x$ -,  $\text{CO}$ -,  $\text{HC}$ - ja  $\text{O}_2$ -analysaattoreilla. Olosuhteet laboratoriolaitteistolla olivat taulukon 1 mukaiset.

20 **Taulukko 1** Laboratoriosimulaatiossa käytettyjä kaasukoostumuksia sisään- menossa

<i>Yhdiste</i>	<i>Laiha 1</i>	<i>Rikas 1</i>	<i>Laiha 2</i>	<i>Rikas 2</i>
$\text{NO}$ , ppm	500	1500	500	500
$\text{C}_3\text{H}_6$ , ppm	500	1000	1000	3330
$\text{CO}$ , %	0,05	6	0,1	1,0
$\text{H}_2$ , %	0,04	2	0,3	0,8
$\text{O}_2$ , %	7	0,8	1,8	1,8
$\text{H}_2\text{O}$ , %	10	10	10	10
$\text{CO}_2$ , %	10	10	10	10
$\text{SO}_2$ , ppm	0/25	0/25	0	0
$\text{N}_2$	loput	loput	loput	loput
$\lambda$	1,45	0,84	1,08	0,99
Aika, s	60	5	5	5

Pakokaasut simuloivat seuraavia olosuhteita dieselpakokaasussa:

*Laiha 1:* normaali dieselpakokaasu laihalla

*Rikas 1:* rikastus dieselmoottorilla hetkellisesti selvästi rikkaalle ( $\lambda < 1$ )

*Laiha 2:* seossuhde siirretty lähelle stökiometristä dieselmoottorilla pysyen kuitenkin selvästi laihalla

*Rikas 2:* siirretty seossuhde pakokaasussa hieman rikkaalle Laiha 2 -olosuhteista jälki-injektoimalla polttoainetta pakokaasuun

Keskimääräiset aktiivisuudet mitattiin 5 syklin aikana välillä 150-600 °C 50 °C:n välein.

## 10 Esimerkki 1

Laboratorioissa tehtiin vakiolämpötiloissa syklisiä aktiivisuustestejä, joissa taulukon 1 laiha 1 -seosta johdettiin 60 s:n ja rikas 1 -seosta 5 s:n ajan reaktoriin. Tulokset on esitetty kuvissa 5 ja 6, joissa toiminnalliset yksiköt on merkitty seuraavasti: Oxicat = hapetuskatalyytti (pituus 30 mm, vaihtuma 75 000 h<sup>-1</sup>), PF = partikkelerotin (pituus 75 mm, vaihtuma 30 000 h<sup>-1</sup>) ja NSR = NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (pituus 47 mm, vaihtuma 48 000 h<sup>-1</sup>). Näytteiden pituudet ja vaihtumat oli valittu vastaamaan suhteellisesti normaaleja olosuhteita, joita on dieselauton pakokaasussa ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyyteissä, jolloin adsorptiokapasiteetit, hapetuskyvyt ja virtaudynamika vastaavat todellisia pakokaasuolosuhteita.

Ensimmäisessä testisarjassa, jonka tulokset on esitetty kuvassa 5, käytettiin hapetuskatalyyttiä (vertailu), NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyyttiä (vertailu) ja järjestelmää, jossa partikkelerotin ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti on sijoitettu sarjaan. Tulokset osoittavat, että Pt-hapetuskatalyytti yksinään ei toimi vaan tarvitaan NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti korkeamman NO<sub>x</sub>-konversion saavuttamiseksi tämän tyypisessä syklissä. Partikkelerottimen sijoittaminen eteen ei estä NO<sub>x</sub>-adsorptiota ja rikastuspiikkien pääsyä NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytille. 40 % NO<sub>x</sub>-konversio saavutetaan jo 200 °C:ssa. Maksimikonversiot olivat simulaatiossa yli 80 %.

Toisessa testisarjassa, jonka tulokset on esitetty kuvassa 6, käytettiin keksinnön muista järjestelmää, jossa hapetuskatalyytti, partikkelerotin ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti on tässä järjestysessä sijoitettu sarjaan. Kokeen mukaan järjestelmä toimii hyvin ja yllättäen saadaan aikaan paraneva korkean lämpötilan toiminta verrattuna systeemiin ilman Pt-hapetuskatalyyttiä. Tulos osoittaa, että hapetuskatalyytin sijoittaminen virtaussuunnassa ensimmäiseksi ei estä NO<sub>x</sub>:n adsorptiota ja pelkis-

tymistä. Hapetuskatalyytti oli valittu tarkoituksella suhteellisen pieneksi verrattuna PF:een ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiin, jotta se ei estäisi käytetyllä rikastusajalla pelkistimien pääsyä eteenpäin adsorboimalla.

Kuvien 5 ja 6 järjestelmien  $\text{NO}_x$ -konversiotaso heikkeni, kun 25 ppm  $\text{SO}_2$ :ta oli läsnä jatkuvasti pitkän aikaa. Järjestelmät saatiin regeneroitua täydellisesti käyttöolosuhteissa yli 600 °C:ssa. Kuvien 5 ja 6 tulokset ovat mittauksista yhteen kertaan regeneroidulla järjestelmällä, mikä osoittaa  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttien ja kokonaisjärjestelmän sulfaatin kestävyyden ja S-regeneroinnin toimivuuden. S-regenerointi tehtiin samoilla kaasuseoksilla ajastuksella 60 s laiha 1 -seos ja 5 s rikas 1 -seos. Regenerointi tehtiin siis pakokaasuolosuhteissa, jolla tavalla esitettyä järjestelmää muutenkin käytetään, jolloin parhaat  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytit toimivat vielä yli 30 %:n konversiolla. Yleensä S-regenerointi tehdään käyttämällä pitkää pelkistävää vaihetta, jolloin on vaarana korkea  $\text{H}_2\text{S}$ -pitoisuus poistokaasussa. Regenerointikoe osoitti menetelmän toimivuuden. Käyttämällä S-regeneroinnissa heterogeenisä olosuhteita yksinomaan pelkistävä käsittely vähentää rikkivetypäästöjä. Heterogeenisissä olosuhteissa S-regeneroinnissa on ominaista rikasvaiheen lyhyys verrattuna laihavaiheeseen. Mikäli käytettävä NO-adsorptiokatalyytti vaatii korkean S-regenerointilämpötilan, lämpötilan nostaminen on ehkä parasta tehdä muuttamalla laihavaiheen seos lähemmäs stökiometristä, tasolle, joka riittää sulfaattien hajottamiseen.

## 20 Esimerkki 2

Tässä esimerkissä on simuloitu kuvan 3 tilannetta, jossa on neljä  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiä, oma kullekin sylinterille. Oletettiin, että vaihtuma on kussakin näistä katalyyteissä sama  $48\ 000^{-1}$  kuin tilanteessa, jossa oli vain yksi katalyytti koko pakokaasussa. Analysoitiin yksittäisen NSR-katalyytin ulostulon  $\text{CO}$ -,  $\text{HC}$ -,  $\text{NO}_x$ - ja  $\text{O}_2$ -pitoisuudet kohdassa 110, 200, 250 ja 300 °C:n lämpötilassa. Simuloitiin tilannetta, jossa sylinterit laitetaan synkroniin minuutin ajaksi sillä tavalla, että 5 s:n rikastusvaihe ( $\lambda = 0,865$ ) kiertää eri sylintereillä tasaisesti muiden sylintereiden ollessa samaan aikaan laihalla ( $\lambda = 1,447$ ). Tällöin saatiin kuvan 7 mukaisen pakokaasun koostumus ( $\lambda = 1,30$ ) kohdassa 12 ennen hapetuskatalyyttiä. Tätä kaasuseosta käytettiin sisäänmenona simulaatiossa, jossa tutkittiin, miten hapetuskatalyytti toimii yhdistetyssä pakokaasussa vaihtumalla  $75\ 000\ \text{h}^{-1}$ .  $\text{HC}$  ja  $\text{CO}$  syttyivät noin 225 °C:ssa ja  $\text{HC}$ -pitoisuudet olivat alle 100 ppm ja  $\text{CO}$ -pitoisuudet alle 500 ppm simuloidussa seoksessa 250 °C:ssa. Tulokset on esitetty kuvassa 8. Simulaatio osoitti, miten kaasumaiset  $\text{CO}$ - ja  $\text{HC}$ -päästöt voidaan pitää keksinnön mukaisessa järjestelmässä alhaisina, kun sylinterit ovat rikastusvaiheessa synkronisesti eri aikaa. Tuloksen perusteella voidaan päättää saavutettavan vastaavaa etua myös par-

tikkelipäästöjen vähentämisessä. Samalla  $\text{NO}_x$ -konversiot olisivat kuvan 6 mukaiset tai jopa hieman paremmat, koska simuloidulla kaasuseoksella  $\text{NO}_x$ -konversiot olivat 10-20 % vielä Pt-hapetuskatalyytissä 200-300 °C:ssa. Tämä  $\text{NO}_x$ -konversio voidaan laskea  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin konversiotason lisäksi.

## 5 Esimerkki 3

Rikastusta dieselmoottorilla lähelle stökiometristä koostumusta ja samanaikaista rikastusta polttoaineinjektiolla simuloitiin laboratorioreaktorilla taulukon 1 mukaisilla seoksilla. Käytettiin keksinnön mukaista järjestelmää, jossa hapetuskatalyytti (Oxicat, 30 mm), partikkelerotin (PF, 75 mm) ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti (NSR, 10 47 mm) on tässä järjestysessä sijoitettu sarjaan. Ensimmäisessä simulaatiossa seosta vaihdeltiin laiha 1:n ja laiha 2:n välillä ajastuksella 60 s / 5 s. Toisessa simulaatiossa vaihdeltiin laiha 1- ja rikas 2 -seosta ajastuksella 60 s / 5 s sekä kolmannessa pidennettiin rikas 2 -vaiheen kesto 10 s:iin. Rikastus polttoaineinjektiolla simuloitiin seoksissa niin, että hiilivetyä oli suhteessa CO:hon ja vetyyn selvästi enemmän kuin 15 moottoririkastustapauksessa (rikas 1). Tulokset on esitetty kuvassa 9.

Tämä simulaatio osoitti, että lisäinjektiolla (laiha 1 / rikas 2) saatiin aikaan selvä parannus verrattuna tilanteeseen ilman lisäinjektiota (laiha 1 / laiha 2).  $\text{NO}_x$ -konversio parani 250-300 °C:ssa noin 20 %:sta lähes 50 %:iin, vaikka pelkistyspiikin kesto oli 5 s ja seos vain hieman rikas ( $\lambda = 0,99$ ).  $\text{NO}_x$ -konversio oli yli 40 % välillä 220-

20 410 °C. Simulaatiossa käytetyt olosuhteet ovat moottorin käynnin ja polttoaineen lisäkulutuksen kannalta kohtuulliset. Tulos osoittaa myös eron jatkuvaan  $\text{NO}_x$ -pelkistykseen hiilivedyllä, sillä Pt-katalyyteillä toimintaikkuna on kapea välillä 200-300 °C. Toimintaso oli selvästi alhaisempi korkeissa lämpötiloissa kuin suurempaa rikastusta (rikas 1 -seos,  $\lambda = 0,86$ ) käytettäessä, mutta toteustapana annettu esimerkki antaa uuden mahdollisuuden, joka on teknisesti helpompi toteuttaa moottorilla kuin esimerkki 1. Pidentämällä rikastusaikaa HC-injektiolla (rikas 2 -seos) voidaan toimintaa selvästi parantaa. Optimoimalla olosuhteita (rikastuksen kestoaike ja  $\lambda$ -arvo) on todennäköisesti mahdollista vielä selvästi nostaa toimintatasoa.

## Patenttivaatimukset

1. Järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, **tunnettu** siitä, että järjestelmä sisältää kolme toiminnallista yksikköä, jotka ovat hapetuskatalyytti (3, 3'), partikkelierotin (4, 4') ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5, 5', 5''), jolla järjestelmällä vähennetään pakokaasun sisältämiä hiilivetyjä, hiilimonoksidia, typen oksideja ja partikkeleita.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että toiminnalliset yksiköt ovat pakokaasun virtaussuunnassa järjestyksessä hapetuskatalyytti (3, 3'), partikkelierotin (4, 4') ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5, 5').
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että toiminnalliset yksiköt ovat pakokaasun virtaussuunnassa järjestyksessä NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5), partikkelierotin (4) ja hapetuskatalyytti (3).
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että toiminnalliset yksiköt ovat pakokaasun virtaussuunnassa järjestyksessä NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5''), hapetuskatalyytti (3) ja partikkelierotin (4).
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että moottorin jokaisen sylinterin pakokaasun poistokanava on yhdistetty yhdyskanavaan (2), johon mainitut toiminnalliset yksiköt on asennettu.
6. Patenttivaatimuksen 1, 3 tai 4 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että moottorin jokaisen sylinterin (7, 8, 9, 10) pakokaasun poistokanavaan on asennettu NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5''), jotka poistokanavat on yhdistetty yhdyskanavaan (12), johon hapetuskatalyytti (3) ja partikkelierotin (4) on asennettu.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että järjestelmä sisältää kaksi tai useampia rinnakkain asennettuja osajärjestelmiä, jotka kukaan sisältävät mainitut kolme toiminnallista yksikköä (3', 4', 5').
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että hapetuskatalyytti (3, 3') sisältää katalyyttisenä metallina platinaa ja/tai palladiumia.
9. Järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, **tunnettu** siitä, että järjestelmä sisältää NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyyttejä, joita on asennettu yksi jokaiseen sylinterin pakokaasun poistokanavaan tai joita on asennettu yksi jokaiseen kahden sylinterin pakokaasun poistokanavaan.

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, tunnettu siitä, että  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin sulfaattien regenerointi, nitraattien pelkistys ja partikkeleiden polttaminen suoritetaan käyttämällä jaksoittain laihaa seosta ja rikasta seosta.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen järjestelmä, tunnettu siitä, että laiha-rikasvaiheiden keston suhde on yli 3, edullisesti yli 10.

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, tunnettu siitä, että  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti (5, 5', 5'') sisältää katalyytisenä metallina platinaa ja/tai rodiumia ja ainakin yhden seuraavista alkuaineista Ba, Sr, La, Y, Ce, Zr sekä mahdollisesti ainakin yhden seuraavista alkuaineista: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca.

10 13. Menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, tunnettu siitä, että puhdistettavat pakokaasut johdetaan jonkin patenttivaatimuksen 1-12 mukaisen järjestelmän läpi.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käytetään jaksoittain laihaa seosta ja rikasta seosta, jolloin laiha-rikasvaiheiden keston suhde on yli 3, edullisesti yli 10.

15 15. Patenttivaatimuksen 13 tai 14 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käytetään nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regenerointiin kestoltaan erilaisia rikastuksia, jolloin edullisesti käytetään sulfaattien ja partikkeleiden regenerointiin pidempää aikaa kuin nitraattien regenerointiin.

20 16. Menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- ja bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, tunnettu siitä, että puhdistettavat pakokaasut johdetaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin läpi, jossa sulfaattien regenerointi saadaan aikaan käyttämällä laiha-rikasseosta, jossa laiha-rikasvaiheiden keston suhde on yli 3, edullisesti yli 10.

25 17. Menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- ja bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, tunnettu siitä, että puhdistettavat pakokaasut johdetaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin läpi, jossa nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regenerointi saadaan aikaan säätmällä ajoittain moottorin seossuhde laihasta lähemmäksi stökiometristä suhdetta, jolloin  $\lambda$ -arvo edullisesti on pienempi kuin 1,2 ja edullisemmin pienempi kuin 1,15.

30 18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että moottoriin tai pakoputkistoon ennen  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiä injektoidaan polttoainetta, jolloin

seosuhde saadaan olennaisesti stökiometriseksi tai rikkaaksi  $\lambda$ -arvon ollessa pienempi kuin 1,1, edullisesti 1, tai pienempi kuin 1 ja edullisemmin välillä 0,97-1,00.

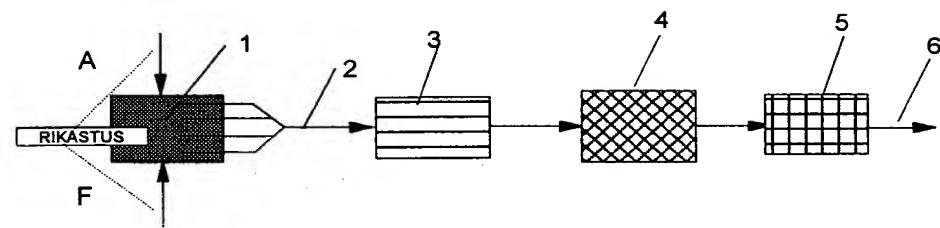
**(57) Tiivistelmä**

Keksintö koskee erityisesti järjestelmää keskimäärin yli-määrin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, joka järjestelmä sisältää kolme toiminnallista yksikköä, jotka ovat hapetuskatalyytti (3), partikkelerotin (4) ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti (5), ja jolla järjestelmällä vähennetään pakokaasun sisältämää hii-livetyjä, hiilimonoksidia, typen oksideja ja partikkeleita. Keksintö koskee myös menetelmiä pakokaasujen puhdis-tamiseksi.

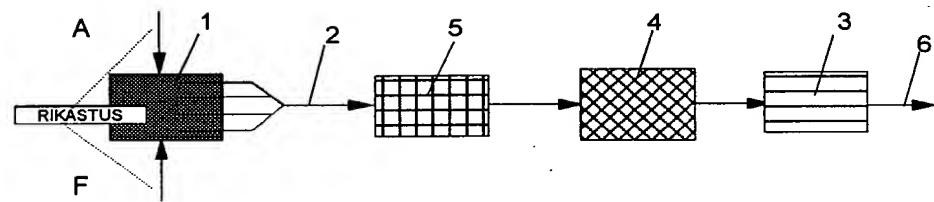
**(57) Sammandrag**

Uppfinningen avser speciellt ett system för rening av avgaser från diesel- eller bensinmotorer, vilka avgaser i genomsnitt innehåller ett överskott av syre, vilket system innehåller tre funktionella enheter, vilka utgöres av en oxidationskatalysator (3), en partikelavskiljare (4) och en  $\text{NO}_x$ -adsorptionskatalysator (5) och med vars hjälp man minskar i avgasen ingående kolväten, kolmonoxid, kväveoxider och partiklar. Uppfinningen avser även förfaranden för rening av avgaser.

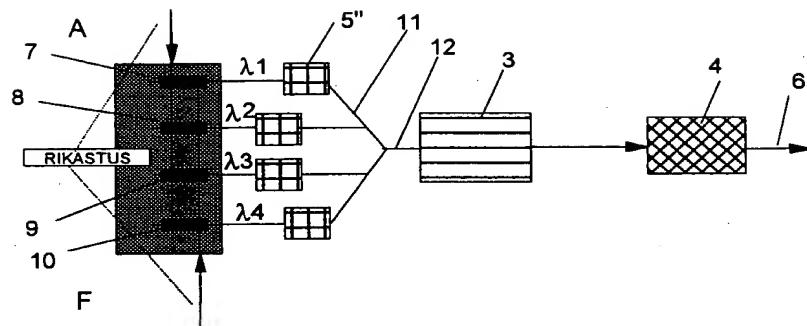
**Kuva 1**



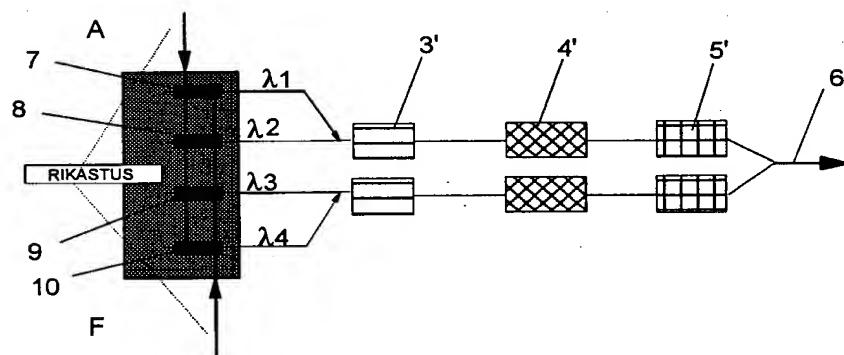
**Kuva 1**



**Kuva 2**

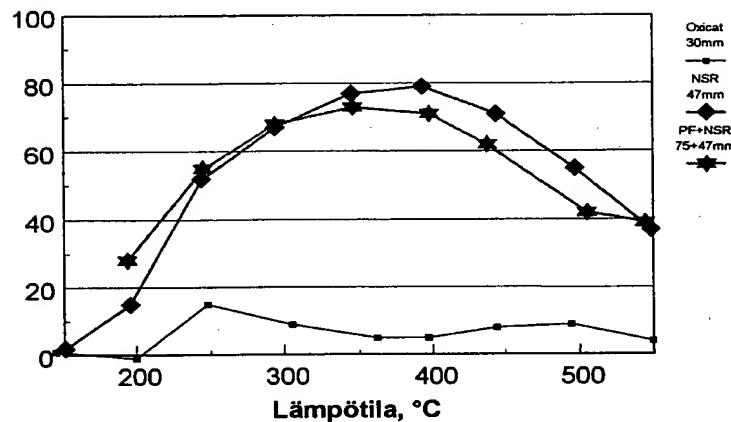


**Kuva 3**



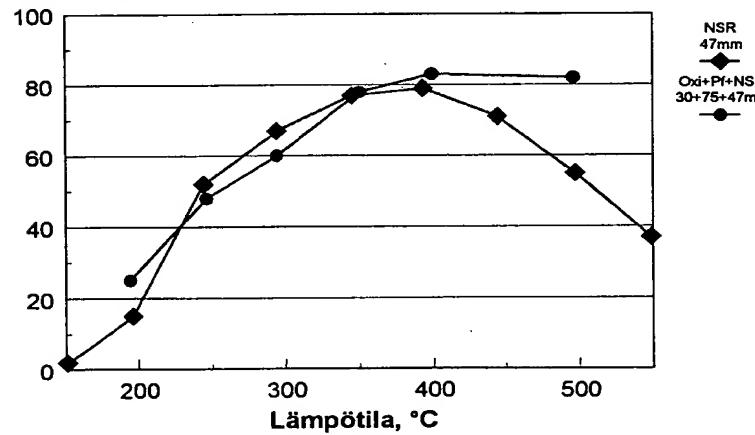
**Kuva 4**

NOx:n keskimääräinen konversio, %

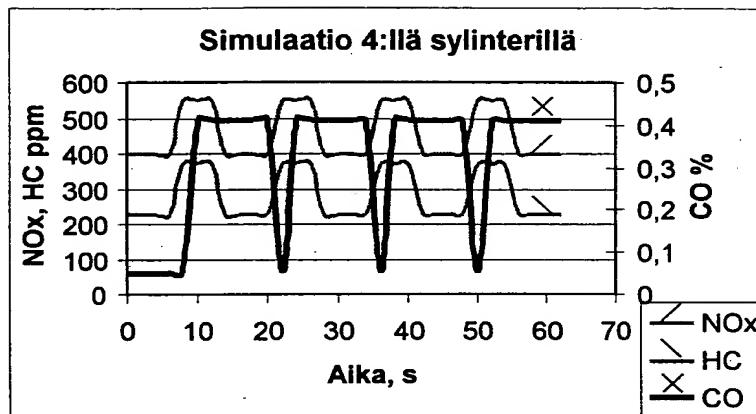


Kuva 5

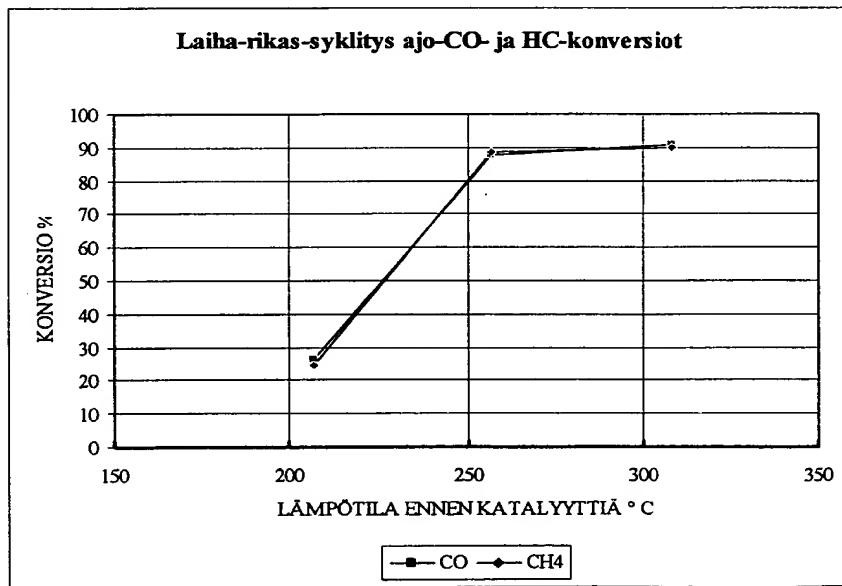
NOx:n keskimääräinen konversio, %



Kuva 6

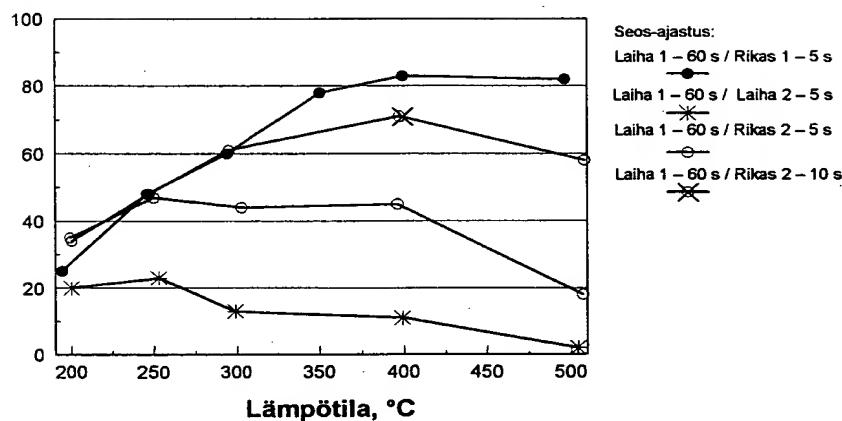


Kuva 7



Kuva 8

## NOx:n k. skimääriäinen konversio, %



Kuva 9